

This Page Is Inserted by IFW Operations  
and is not a part of the Official Record

## **BEST AVAILABLE IMAGES**

Defective images within this document are accurate representations of the original documents submitted by the applicant.

Defects in the images may include (but are not limited to):

- BLACK BORDERS
- TEXT CUT OFF AT TOP, BOTTOM OR SIDES
- FADED TEXT
- ✓ • ILLEGIBLE TEXT
- SKEWED/SLANTED IMAGES
- COLORED PHOTOS
- BLACK OR VERY BLACK AND WHITE DARK PHOTOS
- GRAY SCALE DOCUMENTS

**IMAGES ARE BEST AVAILABLE COPY.**

**As rescanning documents *will not* correct images,  
please do not report the images to the  
Image Problem Mailbox.**

(19)



JAPANESE PATENT OFFICE

PATENT ABSTRACTS OF JAPAN

(11) Publication number: **06260680 A**

(43) Date of publication of application: **16.09.94**

(51) Int. Cl.

**H01L 33/00**

(21) Application number: **05070873**

(22) Date of filing: **05.03.93**

(71) Applicant: **NICHIA CHEM IND LTD**

(72) Inventor: **NAKAMURA SHUJI  
IWASA SHIGETO**

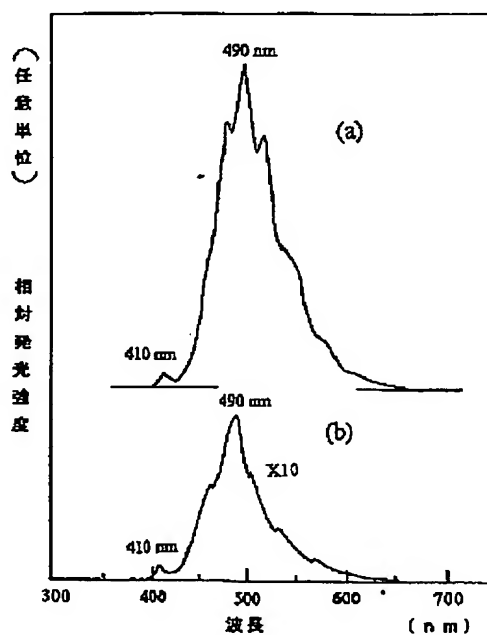
(54) **GALLIUM NITRIDE COMPOUND  
SEMICONDUCTOR LIGHT EMITTING ELEMENT**

(57) Abstract:

PURPOSE: To improve luminance and light emitting output of a light emitting element by using a p-n junction gallium nitride compound semiconductor.

CONSTITUTION: An n-type  $\text{In}_x\text{Ga}_{1-x}$  (N (where X is set to a range of  $0 < X < 1$ ) doped with Si and Zn is provided as a light emitting layer between an n-type gallium nitride compound semiconductor layer and a p-type gallium nitride compound semiconductor layer.

COPYRIGHT: (C)1994,JPO&Japio



(19)日本国特許庁(JP)

(12)公開特許公報(A)

(11)特許出願公開番号

特開平6-260680

(43)公開日 平成6年(1994)9月16日

(51)Int.Cl.<sup>5</sup>

H01L 33/00

識別記号

庁内整理番号

FI

技術表示箇所

C 7376-4M

審査請求 未請求 請求項の数1 FD (全4頁)

(21)出願番号 特願平5-70873

(22)出願日 平成5年(1993)3月5日

(71)出願人 000226057

日亜化学工業株式会社

徳島県阿南市上中町岡491番地100

(72)発明者 中村 修二

徳島県阿南市上中町岡491番地100 日亜化学工業株式会社内

(72)発明者 岩佐 成人

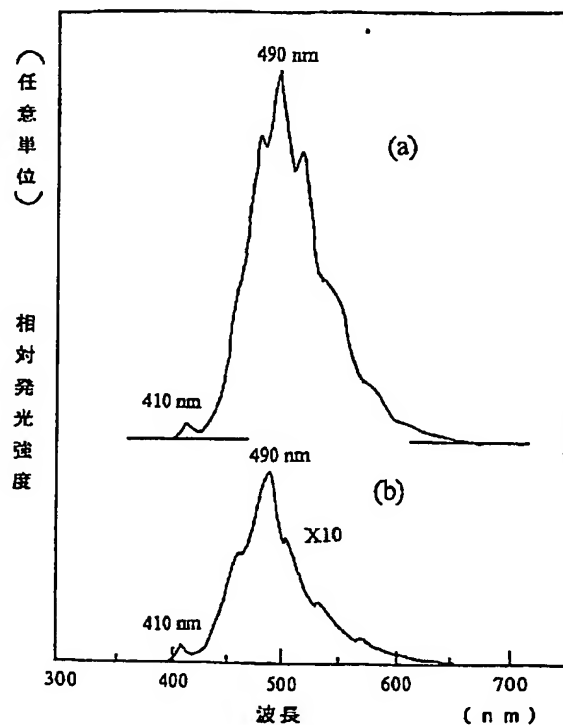
徳島県阿南市上中町岡491番地100 日亜化学工業株式会社内

(54)【発明の名称】 窒化ガリウム系化合物半導体発光素子

(57)【要約】

【目的】 p-n接合の窒化ガリウム系化合物半導体を用い、発光素子の輝度、および発光出力を向上させる。

【構成】 n型窒化ガリウム系化合物半導体層とp型窒化ガリウム系化合物半導体層との間に、SiおよびZnがドーピングされたn型 $\text{In}_x\text{Ga}_{1-x}\text{N}$  (但し、 $x$ は $0 < x < 1$ の範囲である。)を発光層として具備する。



## 【特許請求の範囲】

【請求項1】 n型窒化ガリウム系化合物半導体層とp型窒化ガリウム系化合物半導体層との間に、SiおよびZnがドーピングされたn型 $\text{In}_x\text{Ga}_{1-x}\text{N}$ （但し、Xは $0 < X < 1$ の範囲である。）を発光層として具備することを特徴とする窒化ガリウム系化合物半導体発光素子。

## 【発明の詳細な説明】

## 【0001】

【産業上の利用分野】本発明は窒化ガリウム系化合物半導体を用いた発光素子に関する。

## 【0002】

【従来の技術】GaN、GaAlN、InGa<sub>N</sub>、InAlGa<sub>N</sub>等の窒化ガリウム系化合物半導体は直接遷移を有し、バンドギャップが1.95eV～6eVまで変化するため、発光ダイオード、レーザダイオード等、発光素子の材料として有望視されている。現在、この材料を用いた発光素子には、n型窒化ガリウム系化合物半導体の上に、p型ドーパントをドーピングした高抵抗なi型の窒化ガリウム系化合物半導体を積層したいわゆるMIS構造の青色発光ダイオードが知られている。

【0003】MIS構造の発光素子として、例えば特開平4-10665号公報、特開平4-10666号公報、特開平4-10667号公報において、n型Ga<sub>y</sub>Al<sub>1-y</sub>Nの上に、SiおよびZnをドーピングしたi型Ga<sub>y</sub>Al<sub>1-y</sub>Nを積層する技術が開示されている。これらの技術によると、Si、ZnをGaAl<sub>1-y</sub>Nにドーピングしてi型の発光層とすることにより発光素子の発光色を白色にすることができる。

## 【0004】

【発明が解決しようとする課題】しかしながら、上記技術のように、p型ドーパントであるZnをドーピングし、さらにn型ドーパントであるSiをドーピングした高抵抗なi型Ga<sub>y</sub>Al<sub>1-y</sub>N層を発光層とするMIS構造の発光素子は輝度、発光出力共に低く、発光素子として実用化するには未だ不十分であった。

【0005】従って本発明はこのような事情を鑑みて成されたものであり、その目的とするところはp-n接合の窒化ガリウム系化合物半導体を用いて発光素子の輝度、および発光出力を向上させようとするものである。

## 【0006】

【課題を解決するための手段】我々は、窒化ガリウム系化合物半導体の中でも特にInGa<sub>N</sub>に着目し、InGa<sub>N</sub>にZnとSiをドーピングしても従来のように高抵抗なi型とせず、抵抗率を $10\Omega \cdot \text{cm}$ 以下の低抵抗なn型とし、このn型InGa<sub>N</sub>を発光層としたp-n接合のダブルヘテロ構造の発光素子を実現することにより上記課題を解決するに至った。即ち、本発明の窒化ガリウム系化合物半導体発光素子はn型窒化ガリウム系化合物半導体層とp型窒化ガリウム系化合物半導体層との間に、SiおよびZnがドーピングされたn型 $\text{In}_x\text{Ga}_{1-x}\text{N}$ （但

2

し、Xは $0 < X < 1$ の範囲である。）を発光層として具備することを特徴とする。

【0007】本発明の窒化ガリウム系化合物半導体発光素子において、n型およびp型窒化ガリウム系化合物半導体層とはGa<sub>N</sub>、GaAl<sub>N</sub>、InGa<sub>N</sub>、InAlGa<sub>N</sub>等、窒化ガリウムを含む窒化ガリウム系化合物半導体に、n型であれば例えばSi、Ge、Se、Te等のn型ドーパントをドーピングして、n型特性を示すように成長した層をいい、p型であれば例えばZn、Mg、Cd、Be、Ca等のp型ドーパントをドーピングして、p型特性を示すように成長した層をいう。n型窒化ガリウム系化合物半導体の場合はノンドーピングでもn型になる性質がある。また、p型窒化ガリウム系化合物半導体層の場合、p型窒化ガリウム系化合物半導体層をさらに低抵抗化する手段として、我々が先に特願平3-357046号に開示するアニーリング処理を行ってもよい。

【0008】また、ZnおよびSiをドーピングしたn型 $\text{In}_x\text{Ga}_{1-x}\text{N}$ のX値は $0 < X < 0.5$ の範囲に調整することが好ましい。X値を0より多くすることにより、発光色はおおよそ紫色領域となる。X値を増加するに従い発光色は短波長側から長波長側に移行し、X値が1付近で赤色にまで変化させることができる。しかしながら、X値が0.5以上では結晶性に優れたInGa<sub>N</sub>が得られにくく、発光効率に優れた発光素子が得られにくくなるため、X値は0.5未満が好ましい。

【0009】また、n型InGa<sub>N</sub>中のZnおよびSiの濃度は両者とも $1 \times 10^{17}/\text{cm}^3 \sim 1 \times 10^{21}/\text{cm}^3$ の範囲に調整することが好ましい。 $1 \times 10^{17}/\text{cm}^3$ よりも少ないと十分な発光強度が得られにくく、 $1 \times 10^{21}/\text{cm}^3$ よりも多いと、同じく発光強度が減少する傾向にある。さらに、Zn濃度よりもSi濃度の方を多くすることによりInGa<sub>N</sub>を好ましくn型とすることができ

## 【0010】

【作用】図1に、Znを $1 \times 10^{18}/\text{cm}^3$ ドーピングしたn型In<sub>0.15</sub>Ga<sub>0.85</sub>N層と、Znを $1 \times 10^{19}/\text{cm}^3$ およびSiを $5 \times 10^{19}/\text{cm}^3$ ドーピングしたn型In<sub>0.15</sub>Ga<sub>0.85</sub>N層とにHe-Cdレーザを照射して、室温でフォトルミネッセンス(PL)を測定し、それらの発光強度を比較して示す。なお、ZnのみをドーピングしたInGa<sub>N</sub>層のスペクトル強度は実際の強度を10倍に拡大して示している。この図に示すように、Znのみをドーピングしたn型InGa<sub>N</sub>のPLスペクトル(b)、SiおよびZnをドーピングしたn型InGa<sub>N</sub>のPLスペクトル(a)はいずれも490nmにその主発光ピークを有する。しかしながら、その発光強度は(a)の方が10倍以上大きい。これは、ZnをドーピングしたInGa<sub>N</sub>に、さらにSiをドーピングすることによりドナー濃度が増え、ドナー・アクセプタのペア発光により発光強度が増大し

3

ていると推察される。なぜなら、ノンドープのInGa Nは成長条件により電子キャリア濃度が、およそ $1 \times 10^{17}/\text{cm}^3 \sim 1 \times 10^{22}/\text{cm}^3$ ぐらいのn型を示す。これは、ある程度の数のドナーがノンドープの状態InGa N中に残留していることを示している。そこで、このノンドープのInGa NにZnをドープすると、前記残留ドナーと、ドープしたZnアクセプターとのドナー・アクセプターのペア発光が青色発光となって現れる。しかしながら、前記のように、残留ドナーによる電子キャリア濃度は $1 \times 10^{17} \sim 1 \times 10^{22}/\text{cm}^3$ ぐらいまで成長条件によりばらつき、再現性よく一定のドナー濃度のInGa Nを得ることは困難であった。そこで、新たにSiをドープしてこのドナー濃度を多くすると共に、安定して再現性よく一定のドナー濃度を得るのが、Siドープの効果である。実際、Siをドープすることにより、電子キャリア濃度がおよそ $1 \times 10^{18}/\text{cm}^3$ のものが $2 \times 10^{19}/\text{cm}^3$ まで1桁増加し、ドナー濃度が増加していることが判明した。従って、ドナーが増加した分だけドープするZnの量も増やすことができ、ドナー・アクセプターのペア発光の数が増加することにより青色発光強度が増大すると推察される。

【0011】本発明の窒化ガリウム系化合物半導体発光素子は、このSiとZnをドープしたn型InGa Nを発光層としたダブルヘテロ構造とすることにより、従来のSiとZnをドープしたi型GaAlNを発光層とするMIS構造の発光素子に比して発光効率、および発光強度を格段に向上させることができる。

#### 【0012】

【実施例】以下有機金属気相成長法により、本発明の発光素子を製造する方法を述べる。

【0013】【実施例1】よく洗浄したサファイア基板を反応容器内にセットし、反応容器内を水素で十分置換した後、水素を流しながら、基板の温度を $1050^\circ\text{C}$ まで上昇させサファイア基板のクリーニングを行う。

【0014】続いて、温度を $510^\circ\text{C}$ まで下げ、キャリアガスとして水素、原料ガスとしてアンモニアとTMG（トリメチルガリウム）とを用い、サファイア基板上にGa Nよりなるバッファ層を約200オングストロームの膜厚で成長させる。

【0015】バッファ層成長後、TMGのみ止めて、温度を $1030^\circ\text{C}$ まで上昇させる。 $1030^\circ\text{C}$ になったら、同じく原料ガスにTMGとアンモニアガス、ドーパントガスにシランガスを用い、Siを $1 \times 10^{20}/\text{cm}^3$ ドープしたn型Ga N層を4 $\mu\text{m}$ 成長させる。

【0016】n型Ga N層成長後、原料ガス、ドーパントガスを止め、温度を $800^\circ\text{C}$ にして、キャリアガスを窒素に切り替え、原料ガスとしてTMGとTMI（トリメチルインジウム）とアンモニア、ドーパントガスとしてシランガスとDEZ（ジエチルジンク）とを用い、Siを $5 \times 10^{19}/\text{cm}^3$ 、Znを $1 \times 10^{19}/\text{cm}^3$ ドープし

4

たn型In $0.15\text{Ga}0.85\text{N}$ 層を100オングストローム成長させる。

【0017】次に、原料ガス、ドーパントガスを止め、再び温度を $1020^\circ\text{C}$ まで上昇させ、原料ガスとしてTMGとアンモニア、ドーパントガスとしてCp $2\text{Mg}$ （シクロペンタジエニルマグネシウム）とを用い、Mgを $2 \times 10^{20}/\text{cm}^3$ ドープしたp型Ga N層を0.8 $\mu\text{m}$ 成長させる。

【0018】p型Ga N層成長後、基板を反応容器から取り出し、アニーリング装置にて窒素雰囲気中、 $700^\circ\text{C}$ で20分間アニーリングを行い、最上層のp型Ga N層をさらに低抵抗化する。

【0019】以上のようにして得られたウエハのp型Ga N層、およびn型In $0.15\text{Ga}0.85\text{N}$ 層の一部をエッチングにより取り除き、n型Ga N層を露出させ、p型Ga N層と、n型Ga N層とにオーミック電極を設け、500 $\mu\text{m}$ 角のチップにカットした後、常法に従い発光ダイオードとしたところ、発光出力は20mAにおいて300 $\mu\text{W}$ 、輝度900mcd（ミリカンデラ）、発光波長490nmであった。

【0020】【実施例2】実施例1において、n型In $0.15\text{Ga}0.85\text{N}$ 層のSi濃度を $2 \times 10^{20}/\text{cm}^3$ 、Zn濃度を $5 \times 10^{19}/\text{cm}^3$ とする他は、同様にして青色発光ダイオードを得たところ、20mAにおいて発光出力300 $\mu\text{W}$ 、輝度920mcd、発光波長490nmであった。

【0021】【実施例3】実施例1において、n型In $0.15\text{Ga}0.85\text{N}$ 層のSi濃度を $5 \times 10^{18}/\text{cm}^3$ 、Zn濃度を $1 \times 10^{18}/\text{cm}^3$ とする他は、同様にして青色発光ダイオードを得たところ、20mAにおいて発光出力280 $\mu\text{W}$ 、輝度850mcd、発光波長490nmであった。

【0022】【実施例4】実施例1において、n型InGa NのInのモル比をIn $0.25\text{Ga}0.75\text{N}$ とする他は、同様にして青色発光ダイオードを得たところ、20mAにおいて発光出力250 $\mu\text{W}$ 、輝度1000mcd、発光波長510nmであった。

【0023】【比較例1】実施例1において、Siをドープせず、Zn濃度 $1 \times 10^{18}/\text{cm}^3$ のZnドープIn $0.15\text{Ga}0.85\text{N}$ を成長させる他は同様にして発光ダイオードとしたところ、20mAにおいて、発光出力180 $\mu\text{W}$ 、輝度400mcdでしかなく、発光波長は490nmであった。

【0024】【比較例2】実施例1のSi、Znドープn型In $0.15\text{Ga}0.85\text{N}$ 層を成長させる工程において、原料ガスにTMG、アンモニア、ドーパントガスにシランガス、DEZを用いて、Siを $1 \times 10^{18}/\text{cm}^3$ とZnを $1 \times 10^{20}/\text{cm}^3$ ドープしたi型Ga N層を成長させる。i型Ga N層成長後、同様にしてi型Ga N層の一部をエッチングし、n型Ga N層を露出させ、n型G

a N層とi型Ga N層とに電極を設けて、MIS構造の発光ダイオードとて、発光出力は20 mAにおいて1  $\mu$  W、輝度0.1 mcdしかなかった。

#### 【0025】

【発明の効果】以上説明したように、本発明の窒化ガリウム系化合物半導体発光素子は、SiおよびZnをドーブしたn型InGa Nを発光層とするダブルヘテロ構造としているため、従来のMIS構造の発光素子に比して、格段に発光効率、発光強度が増大する。しかも、主

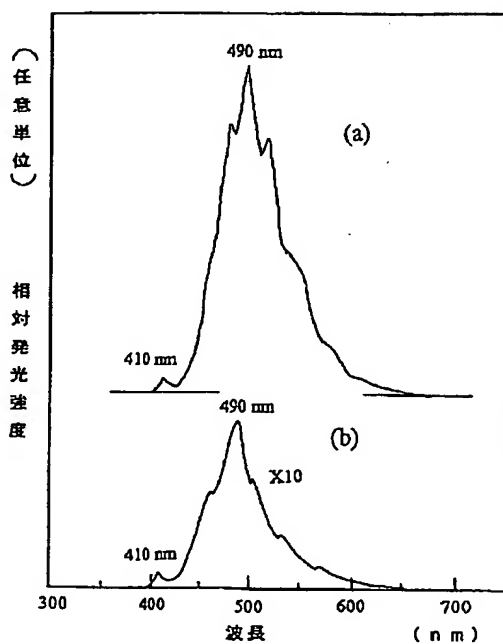
発光波長はInGa N中のInのモル比を変えることによって赤色から紫色まで自由に調節することができ、その産業上の利用価値は大きい。

#### 【0026】

#### 【図面の簡単な説明】

【図1】 ZnのみをドーブしたInGa N層(b)と、ZnおよびSiをドーブしたInGa N層(a)との室温でのフォトルミネッセンス強度を比較して示す図。

【図1】



【公報種別】特許法第17条の2の規定による補正の掲載

【部門区分】第7部門第2区分

【発行日】平成9年(1997)3月28日

【公開番号】特開平6-260680

【公開日】平成6年(1994)9月16日

【年通号数】公開特許公報6-2607

【出願番号】特願平5-70873

【国際特許分類第6版】

H01L 33/00

【F I】

H01L 33/00

C 7809-2K

【手続補正書】

【提出日】平成8年3月13日

【手続補正1】

【補正対象書類名】明細書

【補正対象項目名】全文

【補正方法】変更

【補正内容】

【書類名】明細書

【発明の名称】窒化ガリウム系化合物半導体発光素子

【特許請求の範囲】

【請求項1】 n型窒化ガリウム系化合物半導体層と、p型窒化ガリウム系化合物半導体層との間に、インジウムとガリウムを含む窒化物半導体層の発光層を備え、発光層にSiおよびZnをドーピングしてなる窒化ガリウム系化合物半導体発光素子。

【発明の詳細な説明】

【0001】

【産業上の利用分野】本発明は窒化ガリウム系化合物半導体を用いた発光素子に関する。

【0002】

【従来の技術】Ga<sub>2</sub>N、GaAlN、InGa<sub>2</sub>N、InAlGa<sub>2</sub>N等の窒化ガリウム系化合物半導体は直接遷移を有し、バンドギャップが1.95eV-6eVまで変化するため、発光ダイオード、レーザダイオード等、発光素子の材料として有望視されている。現在、この材料を用いた発光素子には、n型窒化ガリウム系化合物半導体の上に、p型ドーパントをドーピングした高抵抗なi型の窒化ガリウム系化合物半導体を積層したいわゆるMIS構造の青色発光ダイオードが知られている。

【0003】MIS構造の発光素子として、例えば特開平4-10665号公報、特開平4-10666号公報、特開平4-10667号公報において、n型Ga<sub>2</sub>Al<sub>1-y</sub>Nの上に、SiおよびZnをドーピングしたi型Ga<sub>2</sub>Al<sub>1-y</sub>Nを積層する技術が開示されている。これらの技術によると、Si、ZnをGa<sub>2</sub>Al<sub>1-y</sub>Nにドーピングしてi型の発光層とすることにより発光素子の発光色を白色にすることができる。

【0004】

【発明が解決しようとする課題】しかしながら、上記技術のように、p型ドーパントであるZnをドーピングし、さらにn型ドーパントであるSiをドーピングした高抵抗なi型Ga<sub>2</sub>Al<sub>1-y</sub>N層を発光層とするMIS構造の発光素子は輝度、発光出力共に低く、発光素子として実用化するには未だ不十分であった。

【0005】従って本発明はこのような事情を鑑みて成されたものであり、その目的とするところは、p-n接合の窒化ガリウム系化合物半導体を用いて発光素子の輝度、および発光出力を向上させようとするものである。

【0006】

【課題を解決するための手段】本発明の窒化ガリウム系化合物半導体発光素子は、n型窒化ガリウム系化合物半導体と、p型窒化ガリウム系化合物半導体層との間に、インジウムとガリウムを含む窒化物半導体層の発光層を備え、発光層にSiおよびZnをドーピングしてなることを特徴とする。特に、本発明の窒化ガリウム系化合物半導体発光素子は、ZnとSiのドーピングされたインジウムとガリウムを含む窒化物半導体層の発光層を備える構造とすることにより、従来のMIS構造の発光素子は言うに及ばず、ダブルヘテロ構造の発光特性を飛躍的に改善することに成功したものである。

【0007】本発明の窒化ガリウム系化合物半導体発光素子において、n型およびp型窒化ガリウム系化合物半導体層とは、Ga<sub>2</sub>N、GaAlN、InGa<sub>2</sub>N、InAlGa<sub>2</sub>N等、窒化ガリウムを含む窒化ガリウム系化合物半導体に、n型であれば例えばSi、Ge、Se、Te等のn型ドーパントをドーピングして、n型特性を示すように成長した層をいい、p型であれば例えばZn、Mg、Cd、Be、Ca等のp型ドーパントをドーピングして、p型特性を示すように成長した層をいう。n型窒化ガリウム系化合物半導体の場合はノンドープでもn型になる性質がある。また、p型窒化ガリウム系化合物半導体層の場合、p型窒化ガリウム系化合物半導体層をさらに低抵抗化する手段として、我々が先に特願平

3-357046号に開示するアニーリング処理を行ってもよい。

【0008】また、ZnおよびSiをドープした発光層は、好ましくは、 $\text{In}_x\text{Ga}_{1-x}\text{N}$ の組成式で示される。この組成式において、Xの値は、 $0 < X < 0.5$ の範囲に調整することが好ましい。この組成式の窒化物半導体層は、X値を0より多くすることにより、発光色はおおよそ紫色領域となる。X値を増加するに従い発光色は短波長側から長波長側に移行し、X値が1付近で赤色にまで変化させることができる。しかしながら、X値が0.5以上では結晶性に優れたInGa<sub>N</sub>が得られにくく、発光効率に優れた発光素子が得られにくくなるため、X値は0.5未満が好ましい。

【0009】また、発光層であるインジウムとガリウムを含む窒化物半導体層に含まれるZnおよびSiの濃度は、両者とも $1 \times 10^{17} / \text{cm}^3 \sim 1 \times 10^{21} / \text{cm}^3$ の範囲に調整することが好ましい。 $1 \times 10^{17} / \text{cm}^3$ よりも少ないと十分な発光強度が得られにくく、 $1 \times 10^{21} / \text{cm}^3$ よりも多いと、同じく発光強度が減少する傾向にある。さらに、Zn濃度よりもSi濃度の方を多くすることによりInGa<sub>N</sub>を好ましくn型とすることができる。

【0010】

【作用】図1に、Znを $1 \times 10^{18} / \text{cm}^3$ ドープしたn型In<sub>0.15</sub>Ga<sub>0.85</sub>N層と、Znを $1 \times 10^{19} / \text{cm}^3$ およびSiを $5 \times 10^{19} / \text{cm}^3$ ドープしたn型In<sub>0.15</sub>Ga<sub>0.85</sub>N層とにHe-Cdレーザーを照射して、室温でフォトルミネッセンス(PL)を測定し、それらの発光強度を比較して示す。なお、ZnのみをドープしたInGa<sub>N</sub>層のスペクトル強度は実際の強度を10倍に拡大して示している。この図に示すように、Znのみをドープしたn型InGa<sub>N</sub>のPLスペクトル(b)、SiおよびZnをドープしたn型InGa<sub>N</sub>のPLスペクトル(a)はいずれも490nmにその主発光ピークを有する。しかしながら、その発光強度は(a)の方が10倍以上大きい。これは、ZnをドープしたInGa<sub>N</sub>に、さらにSiをドープすることによりドナー濃度が増え、ドナー・アクセプタのペア発光により発光強度が増大していると推察される。なぜなら、ノンドープのInGa<sub>N</sub>は成長条件により電子キャリア濃度が、おおよそ $1 \times 10^{17} / \text{cm}^3 \sim 1 \times 10^{22} / \text{cm}^3$ ぐらいのn型を示す。これは、ある程度の数のドナーがノンドープの状態ではInGa<sub>N</sub>中に残留していることを示している。そこで、このノンドープのInGa<sub>N</sub>にZnをドープすると、前記残留ドナーと、ドープしたZnアクセプターとのドナー・アクセプタのペア発光が青色発光となって現れる。しかしながら、前記のように、残留ドナーによる電子キャリア濃度は $1 \times 10^{17} \sim 1 \times 10^{22} / \text{cm}^3$ ぐらいまで成長条件によりばらつき、再現性よく一定のドナー濃度のI

nGa<sub>N</sub>を得ることは困難であった。そこで、新たにSiをドープしてこのドナー濃度を多くすると共に、安定して再現性よく一定のドナー濃度を得るのが、Siドープの効果である。実際、Siをドープすることにより、電子キャリア濃度がおよそ $1 \times 10^{18} / \text{cm}^3$ のものが $2 \times 10^{19} / \text{cm}^3$ まで1桁増加し、ドナー濃度が増加していることが判明した。従って、ドナーが増加した分だけドープするZnの量も増やすことができ、ドナー・アクセプタのペア発光の数が増加することにより青色発光強度が増大すると推察される。

【0011】本発明の窒化ガリウム系化合物半導体発光素子は、n型窒化ガリウム系化合物半導体と、p型窒化ガリウム系化合物半導体との間にインジウムとガリウムを含む窒化物半導体層を発光層とする半導体発光素子であって、発光層にSiとZnをドープすることにより、従来のSiとZnをドープしたi型GaAlNを発光層とするMIS構造の発光素子に比して発光効率、および発光強度を、100倍以上と格段に向上させることができる。

【0012】

【実施例】以下有機金属気相成長法により、本発明の発光素子を製造する方法を述べる。

【0013】【実施例1】よく洗浄したサファイア基板を反応容器内にセットし、反応容器内を水素で十分置換した後、水素を流しながら、基板の温度を1050℃まで上昇させサファイア基板のクリーニングを行う。

【0014】続いて、温度を510℃まで下げ、キャリアガスとして水素、原料ガスとしてアンモニアとTMG(トリメチルガリウム)とを用い、サファイア基板上にGa<sub>N</sub>よりなるバッファ層を約200オングストロームの膜厚で成長させる。

【0015】バッファ層成長後、TMGのみ止めて、温度を1030℃まで上昇させる。1030℃になったら、同じく原料ガスにTMGとアンモニアガス、ドーパントガスにシランガスを用い、Siを $1 \times 10^{20} / \text{cm}^3$ ドープしたn型Ga<sub>N</sub>層を4μm成長させる。

【0016】n型Ga<sub>N</sub>層成長後、原料ガス、ドーパントガスを止め、温度を800℃にして、キャリアガスを窒素に切り替え、原料ガスとしてTMGとTMI(トリメチルインジウム)とアンモニア、ドーパントガスとしてシランガスとDEZ(ジエチルジンク)とを用い、Siを $5 \times 10^{19} / \text{cm}^3$ 、Znを $1 \times 10^{19} / \text{cm}^3$ ドープしたn型In<sub>0.15</sub>Ga<sub>0.85</sub>N層を100オングストローム成長させる。

【0017】次に、原料ガス、ドーパントガスを止め、再び温度を1020℃まで上昇させ、原料ガスとしてTMGとアンモニア、ドーパントガスとしてCp2Mg(シクロペンタジエニルマグネシウム)とを用い、Mgを $2 \times 10^{20} / \text{cm}^3$ ドープしたp型Ga<sub>N</sub>層を0.8μm成長させる。



【0018】p型Ga<sub>0.15</sub>N層成長後、基板を反応容器から取り出し、アニーリング装置にて窒素雰囲気中、700℃で20分間アニーリングを行い、最上層のp型Ga<sub>0.15</sub>N層をさらに低抵抗化する。

【0019】以上のようにして得られたウエハーのp型Ga<sub>0.15</sub>N層、およびn型In<sub>0.25</sub>Ga<sub>0.75</sub>N層の一部をエッチングにより取り除き、n型Ga<sub>0.15</sub>N層を露出させ、p型Ga<sub>0.15</sub>N層と、n型Ga<sub>0.15</sub>N層とにオーミック電極を設け、500μm角のチップにカットした後、常法に従い発光ダイオードとしたところ、発光出力は20mAにおいて300μW、輝度900mcd（ミリカンデラ）、発光波長490nmであった。

【0020】【実施例2】実施例1において、n型In<sub>0.15</sub>Ga<sub>0.85</sub>N層のSi濃度を $2 \times 10^{20} / \text{cm}^3$ 、Zn濃度を $5 \times 10^{19} / \text{cm}^3$ とする他は、同様にして青色発光ダイオードを得たところ、20mAにおいて発光出力300μW、輝度920mcd、発光波長490nmであった。

【0021】【実施例3】実施例1において、n型In<sub>0.15</sub>Ga<sub>0.85</sub>N層のSi濃度を $5 \times 10^{18} / \text{cm}^3$ 、Zn濃度を $1 \times 10^{18} / \text{cm}^3$ とする他は、同様にして青色発光ダイオードを得たところ、20mAにおいて発光出力280μW、輝度850mcd、発光波長490nmであった。

【0022】【実施例4】実施例1において、n型InGa<sub>0.15</sub>NのInのモル比をIn<sub>0.25</sub>Ga<sub>0.75</sub>Nとする他は、同様にして青色発光ダイオードを得たところ、20mAにおいて発光出力250μW、輝度1000mcd、発光波長510nmであった。

【0023】【比較例1】実施例1において、Siをドーブせず、Zn濃度 $1 \times 10^{18} / \text{cm}^3$ のZnドーブ

In<sub>0.15</sub>Ga<sub>0.85</sub>Nを成長させる他は同様にして発光ダイオードとしたところ、20mAにおいて、発光出力180μW、輝度400mcdでしかなく、発光波長は490nmであった。

【0024】【比較例2】実施例1のSi、Znドーブn型In<sub>0.15</sub>Ga<sub>0.85</sub>N層を成長させる工程において、原料ガスにTMG、アンモニア、ドーパントガスにシランガス、DEZを用いて、Siを $1 \times 10^{18} / \text{cm}^3$ とZnを $1 \times 10^{20} / \text{cm}^3$ ドーブしたi型Ga<sub>0.15</sub>N層を成長させる。i型Ga<sub>0.15</sub>N層成長後、同様にしてi型Ga<sub>0.15</sub>N層の一部をエッチングし、n型Ga<sub>0.15</sub>N層を露出させ、n型Ga<sub>0.15</sub>N層とi型Ga<sub>0.15</sub>N層とに電極を設けて、MIS構造の発光ダイオードとしたところ、発光出力は20mAにおいて1μW、輝度0.1mcdしかなかった。

#### 【0025】

【発明の効果】以上説明したように、本発明の窒化ガリウム系化合物半導体発光素子は、インジウムとガリウムを含む窒化物半導体層の発光層を有し、その発光層にSiおよびZnをドーブすることにより、従来のMIS構造の発光素子は言うに及ばず、ダブルヘテロ構造の発光素子であっても到底想像もできない、飛躍的に改善された発光効率と、発光強度を実現する。しかも、主発光波長はInGa<sub>0.15</sub>N中のInのモル比を変えることによって赤色から紫色まで自由に調節することができ、その産業上の利用価値は大きい。

#### 【図面の簡単な説明】

【図1】 ZnのみをドーブしたInGa<sub>0.15</sub>N層（b）と、ZnおよびSiをドーブしたInGa<sub>0.15</sub>N層（a）との室温でのフォトルミネッセンス強度を比較して示す図。